

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

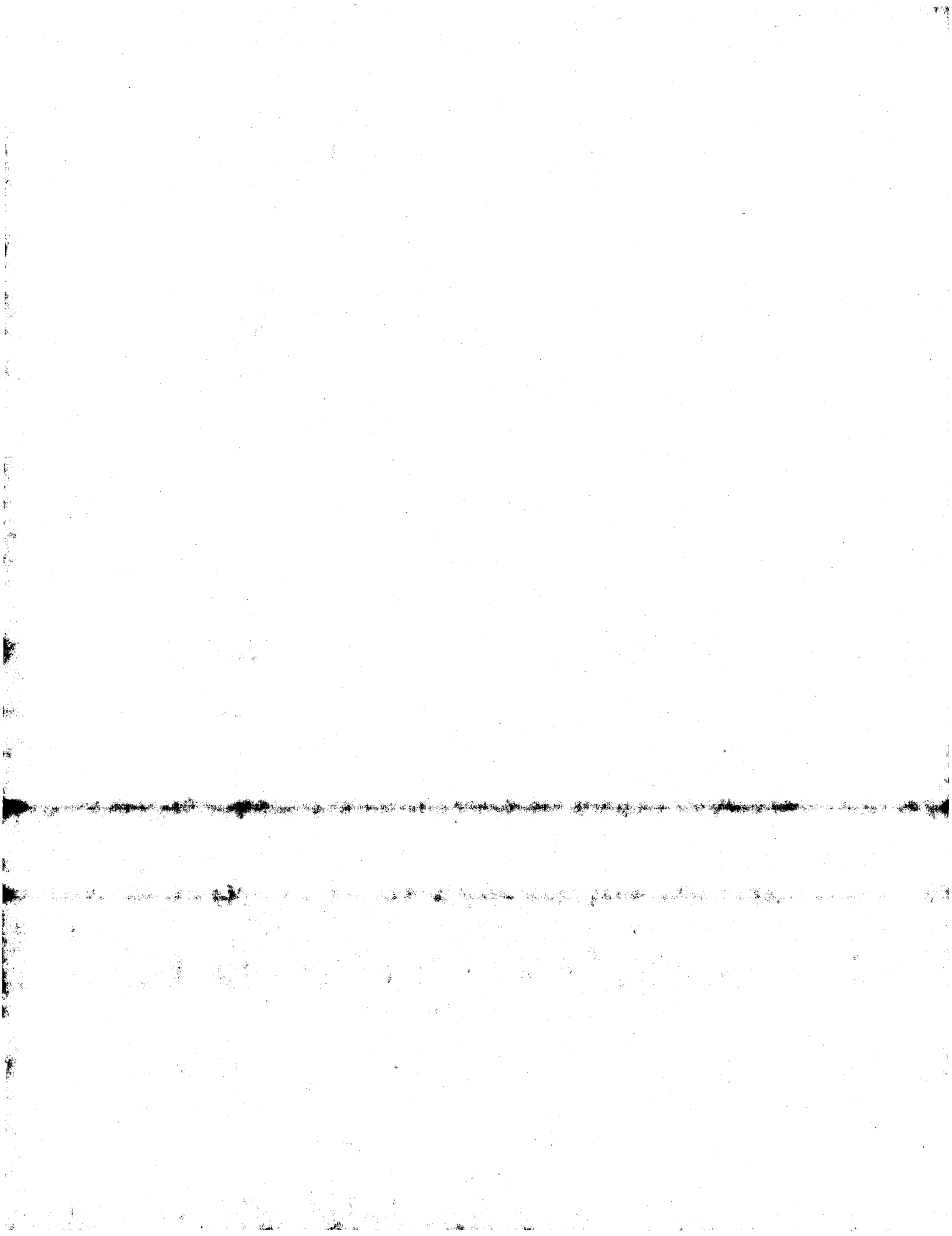
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-270034

(43)Date of publication of application : 02.10.2001

---

(51)Int.Cl.

B32B 15/08  
B32B 27/34  
C08J 5/18  
H05K 1/03  
H05K 3/00  
H05K 3/38  
// C08L 79:08

---

(21)Application number : 2000-088278

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 28.03.2000

(72)Inventor : YAMAMOTO TOMOHIKO  
KATO KATSUZO  
HOSOMA TOSHINORI

---

(54) FLEXIBLE METAL FOIL LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flexible metal foil laminate having a small dimensional stability even by sequentially treating an etching step and a heating step at the laminate obtained by laminating a polyimide and a metal foil.

SOLUTION: The flexible metal foil laminate is obtained by laminating a heat press bondable multilayer polyimide film having a heating shrinkage factor at 300° C of 0.1% or less and the metal foil.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



**Japanese Publication for Unexamined Patent Application**

**Tokukai No. 2001-270034/2001 (P2001-270034A)**

A. Relevance of the above-identified Document

This document has relevance to Claims 1 to 10 of the present application.

B. Translation of the Relevant Passages of the Document

See the attached English Abstract.

[EMBODIMENTS]

[0016]

A highly thermal resistant aromatic polyimide of the thermocompression bonding multi-layered polyimide film is preferably produced from 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride (hereinafter, sometime abbreviated as s-BPDA) and paraphenylene diamine (hereinafter sometime abbreviated as PPD), and in some case, 4,4'-diamino diphenyl ether (hereinafter, sometime abbreviated as DADE) and/or pyromellitic dianhydride (hereinafter sometime abbreviated as PMDA). In this case, it is preferable that PPD/DADE (molar ratio) is 100/0 to 85/15. Moreover, it is preferable that s-BPDA/PMDA is 100:0-50/50. Moreover, the highly thermal resistant aromatic polyimide is produced from pyromellitic dianhydride, paraphenylene diamine, and 4,4'-diamino diphenyl ether. In this case, DADE/PPD (molar ratio) is preferably 90/10 to



10/90. Further, the highly thermal resistant aromatic polyimide is produced from 3, 3', 4, 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA), pyromellitic dianhydride (PMDA), paraphenylene diamine (PPD) and 4, 4'-diamino diphenyl ether (DADE). In this case, it is preferable that BTDA is 20 to 90 mole% and PMDA is 10 to 80 mole% among the acid dianhydrides, and PPD is 30 to 90% and DADE is 10 to 70% among the diamine. The other kinds of aromatic tetracarboxylic dianhydrides and aromatic diamines, such as 4, 4'-diamino diphenyl methane, and the like, may be used in such a range that does not deteriorate property of the highly thermal resistant aromatic polyimide. Moreover, aromatic rings of the aromatic tetracarboxylic dianhydride and the aromatic diamine may be bonded with a substituent group such as a fluorine group, a hydroxyl group, a methyl group, a methoxy group, and the like.

[0017]

Preferable as the highly thermal resistant aromatic polyimide is an aromatic polyimide whose glass transition temperature cannot be ascertained at temperatures less than 350°C. Especially preferable is an aromatic polyimide, a film made of which has a coefficient of thermal expansion (50 to 200°C) is  $5 \times 10^{-6}$  to  $25 \times 10^{-6}$  cm/cm/°C (for MD, TD and an average thereof: this coefficient is represented by using a value of MD because there is no large difference among MD, TD, and the average thereof). Synthesis of the highly thermal resistant aromatic polyimide can be carried out by any of the following methods: (a) random polymerization, (b) block





polymerization, (c) blending, and (d) a method in which more than two kinds of solutions of polyamic acids, which are imide precursors, are synthesized and the solutions of the polyamic acids are mixed so as to recombine the polyamic acids so that a copolymer is obtained, as long as a final ratio of each components is within the range.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-270034

(P2001-270034A)

(43) 公開日 平成13年10月2日 (2001. 10. 2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	J 4 F 0 7 1
			R 4 F 1 0 0
27/34		27/34	5 E 3 4 3
C 0 8 J 5/18	CFG	C 0 8 J 5/18	CFG
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 N
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-88278(P2000-88278)

(22) 出願日 平成12年3月28日 (2000. 3. 28)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 山本 智彦

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部  
興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72) 発明者 加藤 勝三

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部  
興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72) 発明者 細馬 敏徳

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部  
興産株式会社宇部ケミカル工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フレキシブル金属箔積層体

(57) 【要約】

【課題】 ポリイミドと金属箔とを積層してなる、エッチング工程および加熱工程の逐次処理を加えても寸法変化が小さいフレキシブル金属箔積層体を提供する。

【解決手段】 300℃での加熱収縮率が0.1%以下である熱圧着性多層ポリイミドフィルムと金属箔とを積層してなるフレキシブル金属箔積層体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 300℃での加熱収縮率が0.1%以下である熱圧着性ポリイミドフィルムと金属箔とを積層してなるフレキシブル金属箔積層体。

【請求項2】 熱圧着性ポリイミドフィルムが、高耐熱性の芳香族ポリイミド層の少なくとも片面、好ましくは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミド層を有するものである請求項1に記載のフレキシブル金属箔積層体。

【請求項3】 金属箔が、電解銅箔、圧延銅箔、アルミニウム箔あるいはステンレス箔である請求項1に記載のフレキシブル金属箔積層体。

【請求項4】 金属箔が、厚み3μm～35μmの金属箔である請求項1あるいは2に記載のフレキシブル金属箔積層体。

【請求項5】 熱圧着性多層ポリイミドフィルムが厚み7～50μmである請求項1～3のいずれかに記載のフレキシブル金属箔積層体。

【請求項6】 熱圧着性ポリイミドフィルムが、共押出—流延製膜成形法によって高耐熱性の芳香族ポリイミド層の少なくとも片面、好ましくは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミド層を積層一体化して得られるものである請求項1～5のいずれかに記載のフレキシブル金属箔積層体。

【請求項7】 熱圧着性ポリイミドフィルムと金属箔とが積層され、常温でのエッチング工程および加熱工程の逐次処理による寸法変化率がいずれも $\pm 0.04\%$ 以下で、かつ累積寸法変化率が $\pm 0.07\%$ 以下であるフレキシブル金属箔積層体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、フレキシブル金属箔積層体に関するものであり、さらに詳しくはエッチング工程および加熱工程の逐次処理を加えても寸法変化が小さく、ファインピッチ回路を形成する基板材料として好適なフレキシブル金属箔積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】カメラ、パソコン、液晶ディスプレイなどの電子機器類への用途として芳香族ポリイミドフィルムは広く使用されている。芳香族ポリイミドフィルムをフレキシブルプリント板(FPC)やテープ・オートメィッド・ボンディング(TAB)などの基板材料として使用するためには、エポキシ樹脂などの接着剤を用いて銅箔を張り合わせる方法が採用されている。

【0003】芳香族ポリイミドフィルムは耐熱性、機械的強度、電気的特性などが優れているが、接着剤の耐熱性等が劣るため、本来のポリイミドの特性を損なうことが指摘されている。このような問題を解決するために、接着剤を使用しないでポリイミドフィルムに銅を電気メッキしたり、銅箔にボリアミック酸溶液を塗布し、乾

燥、イミド化したり、熱可塑性ポリイミドを熱圧着させたオールポリイミド基材が開発されている。しかし、これらオールポリイミドの金属箔積層体は、接着強度が小さいとか電気特性が損なわれるという問題点が指摘されている。

【0004】また、ポリイミドフィルムと金属箔との間にポリイミド接着剤をサンドイッチ状に接合したポリイミドラミネートが知られている(米国特許第4543295号)。しかし、このポリイミドラミネートでは、低熱線膨張のビフェニルテトラカルボン酸系ポリイミドフィルムについては接着強度が小さく使用できないという問題がある。

【0005】このため、ロールラミネート法でラミネートロールの材質として特定の硬度を有する金属を使用する方法や、熱圧着性のポリイミドとして特定の芳香族ジアミンによって得られたものを使用する方法が提案されている。しかし、これらの方法によって得られるフレキシブル金属箔積層体も、エッチングおよび加熱処理の両工程を加えると、各工程の寸法変化率およびトータルの累積寸法変化率が大きくなり、電子回路のファインピッチ化の要求を満足することが困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、ポリイミドと金属箔とを積層してなる、エッチング工程および加熱工程の逐次処理を加えても寸法変化が小さいフレキシブル金属箔積層体を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、この発明は、300℃での加熱収縮率が0.1%以下である熱圧着性多層ポリイミドフィルムと金属箔とを積層してなるフレキシブル金属箔積層体に関する。また、この発明は、熱圧着性ポリイミドフィルムと金属箔とが積層され、常温でのエッチング工程および加熱工程の逐次処理による寸法変化率がいずれも $\pm 0.04\%$ 以下で、かつ累積寸法変化率が $\pm 0.07\%$ 以下であるフレキシブル金属箔積層体に関する。なお、前記の記載において、 $\pm 0.04\%$ とは絶対値が0.04%であることを、 $\pm 0.07\%$ とは絶対値が0.07%であることを意味する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下にこの発明の好ましい態様を列記する。

1) 熱圧性ポリイミドフィルムが、高耐熱性の芳香族ポリイミド層の少なくとも片面、好ましくは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミド層を有するものである前記のフレキシブル金属箔積層体。

2) 金属箔が、電解銅箔、圧延銅箔、アルミニウム箔あるいはステンレス箔である前記のフレキシブル金属箔積層体。

3) 金属箔が、厚み3μm～35μmの金属箔である前

記のフレキシブル金属箔積層体。

【0009】4) 熱圧着性ポリイミドフィルムが厚み7~50 $\mu$ mである前記のフレキシブル金属箔積層体。

5) 熱圧着性ポリイミドフィルムが、共押出-流延製膜成形法によって高耐熱性の芳香族ポリイミド層の少なくとも片面、好ましくは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミド層を積層一体化して得られるものである前記のフレキシブル金属箔積層体。

【0010】この発明のフレキシブル金属箔積層体の構成としては、例えば次の組み合わせが挙げられる。次の記載でTP1-Fは熱圧着性ポリイミドフィルムを示す。

①金属箔/TP1-F

③金属箔/TP1-F/金属箔

【0011】この発明においては、300℃での加熱収縮率が0.1%以下、好適には0.01~0.1%である熱圧着性ポリイミドフィルムを使用することが必要であり、この明細書で加熱収縮率0.1%以下とは長尺フィルムの長手方向:MD、幅方向:TD、平均値?をいう。

【0012】前記の特定の加熱収縮率を有する熱圧着性ポリイミドフィルムは、熱圧着性ポリイミドフィルムを与えるポリイミド前駆体溶液、好適には高耐熱性の芳香族ポリイミド層の少なくとも片面、好ましくは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミド層を有する熱圧着性多層ポリイミドフィルムを与える熱圧着性多層ポリイミド前駆体(ポリアミック酸ともいう)溶液からポリイミドフィルムを得る間の製膜工程中で処理する第1の方法によって達成してもよく、あるいは一旦フィルム化した後に熱アニール処理する第2の方法によって達成してもよい。

【0013】前記の第1の方法としては、キュア最高温度ゾーンから冷却の工程中でのフィルムへ与える張力について、フィルム平面性が保てる範囲内で張力を緩める方法が挙げられる。

【0014】前記の第2の方法としては、通常の方法によって得られた熱圧着性ポリイミドフィルム、好適には300~500℃に加熱して乾燥・イミド化を完了した直後の熱圧着性ポリイミドフィルムを200~350℃で1~180分間程度、無荷重下あるいは小荷重下に加熱処理する熱アニール処理法が挙げられる。

【0015】前記の熱圧着性多層ポリイミドフィルムは、特に、共押出し-流延製膜法によって高耐熱性の芳香族ポリイミドの前駆体溶液の片面あるいは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミドの前駆体溶液を積層した後、乾燥、イミド化してフィルムを得る際に、前記の工程で処理するか、あるいは前記の熱アニール処理法を適用して得ることが好ましい。

【0016】前記の熱圧着性多層ポリイミドフィルムにおける高耐熱性の芳香族ポリイミドは、好適には3,

3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

(以下単にs-BPDAと略記することもある。)とバラフェニレンジアミン(以下単にPPDと略記することもある。)と場合によりさらに4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(以下単にDADEと略記することもある。)および/またはピロメリット酸二無水物(以下単にPMDAと略記することもある。)とから製造される。この場合PPD/DADE(モル比)は100/0~85/15であることが好ましい。また、s-BPDA/PMDAは100:0~50/50であることが好ましい。また、高耐熱性の芳香族ポリイミドは、ピロメリット酸二無水物とバラフェニレンジアミンおよび4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとから製造される。この場合DADE/PPD(モル比)は90/10~10/90であることが好ましい。さらに、高耐熱性の芳香族ポリイミドは、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントラカルボン酸二無水物(BTDA)およびピロメリット酸二無水物(PMDA)とバラフェニレンジアミン(PPD)および4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(DADE)とから製造される。この場合、酸二無水物中BTDAが20~90モル%、PMDAが10~80モル%、ジアミン中PPDが30~90モル%、DADEが10~70モル%であることが好ましい。前記の高耐熱性の芳香族ポリイミドの物性を損なわない範囲で、他の種類の芳香族テトラカルボン酸二無水物や芳香族ジアミン、例えば4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等を使用してもよい。また、前記の芳香族テトラカルボン酸二無水物や芳香族ジアミンの芳香環にフッ素基、水酸基、メチル基あるいはメトキシ基などの置換基を導入してもよい。

【0017】前記の高耐熱性の芳香族ポリイミドとしては、ガラス転移温度が350℃未満の温度では確認不可能であるものが好ましく、特にフィルムにした場合に熱線膨張係数(50~200℃)(MD、TDおよびこれらの平均のいずれもで、通常はこれらに差が少ないためMDの値で表示する。)が $5 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6}$  cm/cm/℃であるものが好ましい。この高耐熱性の芳香族ポリイミドの合成は、最終的に各成分の割合が前記範囲内であればランダム重合、ブロック重合、ブレンドあるいはあらかじめ2種類以上のイミド前駆体であるポリアミック酸の溶液を合成しておき各ポリアミック酸の溶液を混合してポリアミック酸の再結合によって共重合体を得る、いずれの方法によっても達成される。

【0018】また、前記の熱圧着性多層ポリイミドフィルムにおける熱圧着性ポリイミドとしては、300~400℃程度の温度で熱圧着できる熱可塑性ポリイミドであれば何でも良い。好適には1, 3-ビス(4-アミノフェノキシベンゼン)(以下、TPERと略記することもある。)と2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、a-BPDAと略記することもある。)とから製造される。また、前記の熱圧着性ポ

リイミドとしては、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)-2, 2-ジメチルプロパン(DANPG)と4, 4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)とから製造される。あるいは、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)およびピロメリット酸二無水物と1, 3-ビス(4-アミノフェノキシベンゼン)とから製造される。また、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンと3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物とから、あるいは3, 3'-ジアミノベンゾフェノンおよび1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンと3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物とから製造される。

【0019】この熱圧着性ポリイミドの物性を損なわない範囲で他のテトラカルボン酸二無水物、例えば3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物などで置き換えられてもよい。また、熱圧着性ポリイミドの物性を損なわない範囲で他のジアミン、例えば4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルメタン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルメタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどの複数のベンゼン環を有する柔軟な芳香族ジアミン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカンなどの脂肪族ジアミン、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンなどのジアミノジシロキサンによって置き換えられてもよい。前記の熱圧着性の芳香族ポリイミドのアミン末端を封止するためにジカルボン酸類、例えば、フタル酸およびその置換体、ヘキサヒドロフタル酸およびその置換体、コハク酸およびその置換体やそれらの誘導体など、特に、フタル酸を使用してもよい。

【0020】前記の熱圧着性のポリイミドは、前記各成分と、さらに場合により他のテトラカルボン酸二無水物および他のジアミンとを、有機溶媒中、約100℃以下、特に20~60℃の温度で反応させてポリアミック酸の溶液とし、このポリアミック酸の溶液をドープ液として使用できる。この発明における熱圧着性のポリイミドを得るためには、前記の有機溶媒中、酸の全モル数(テトラ酸二無水物とジカルボン酸の総モルとして)の使用量がジアミン(モル数として)に対する比として、

好ましくは0.92~1.1、特に0.98~1.1、そのなかでも特に0.99~1.1であり、ジカルボン酸の使用量がテトラカルボン酸二無水物のモル量に対する比として、好ましくは0.00~0.1、特に0.02~0.06であるような割合が好ましい。

【0021】また、ポリアミック酸のゲル化を制限する目的でリン系安定剤、例えば亜リン酸トリフェニル、リン酸トリフェニル等をポリアミック酸重合時に固形分(ポリマー)濃度に対して0.01~1%の範囲で添加することができる。また、イミド化促進の目的で、ドープ液中に塩基性有機化合物系触媒を添加することができる。例えば、イミダゾール、2-イミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどをポリアミック酸(固形分)に対して0.01~20重量%、特に0.5~10重量%の割合で使用することができる。これらは比較的低温でポリイミドフィルムを形成するため、イミド化が不十分となることを避けるために使用する。また、接着強度の安定化の目的で、熱圧着性の芳香族ポリイミド原料ドープに有機アルミニウム化合物、無機アルミニウム化合物または有機錫化合物を添加してもよい。例えば水酸化アルミニウム、アルミニウムトリアセチルアセトナートなどをポリアミック酸(固形分)に対してアルミニウム金属として1ppm以上、特に1~1000ppmの割合で添加することができる。

【0022】前記のポリアミック酸製造に使用する有機溶媒は、高耐熱性の芳香族ポリイミドおよび熱圧着性の芳香族ポリイミドのいずれに対しても、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、N-メチルカプロラクタム、クレゾール類などが挙げられる。これらの有機溶媒は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0023】前記の共押出し-流延製膜法においては、例えば前記の高耐熱性の芳香族ポリイミドのポリアミック酸溶液の片面あるいは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミドの前駆体の溶液を共押出して、これをステンレス鏡面、ベルト面等の支持体面上に流延塗布し、100~300℃で半硬化状態またはそれ以前の乾燥状態とすることが好ましい。この半硬化状態またはそれ以前の状態とは、加熱および/または化学イミド化によって自己支持性の状態にあることを意味する。また、前記の共押出しは、例えば特開平3-180343号公報(特公平7-102661号公報)に記載の共押出法によって二層あるいは三層の押出し成形用ダイスに供給し、支持体上にキャストしておこなうことができる。前記の高耐熱性の芳香族ポリイミドを与える押出し物層の片面あるいは両面に、熱圧着性の芳香族ポリイミドを与えるポリアミック酸溶液を積層して多層フィルム状物を形成して乾燥

後、熱圧着性の芳香族ポリイミドのガラス転移温度( $T_g$ )以上で劣化が生じる温度以下の温度、好適には300~400℃の温度(表面温度計で測定した表面温度)まで加熱して(好適にはこの温度で1~60分間加熱して)乾燥およびイミド化して、高耐熱性(基体層)の芳香族ポリイミドの片面あるいは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミドを有する熱圧着性多層ポリイミドフィルムを得る。

【0024】前記の熱圧着性の芳香族ポリイミドは、前記の酸成分とジアミン成分とを使用することによって、ガラス転移温度が180~275℃、特に200~275℃であって、好適には前記の条件で乾燥・イミド化して熱圧着性ポリイミドのゲル化を実質的に起こさせないことによって得られる、ガラス転移温度以上で300℃以下の範囲内の温度で液状化せず、かつ未延伸の弾性率が、通常275℃での弾性率が室温付近の温度(50℃)での弾性率の0.0002~0.2倍程度を保持しているものが好ましい。このような弾性率特性は、前記のモノマー成分を使用し前記の条件でフィルム化することによって達成される。

【0025】また、高耐熱性の(基体層)ポリイミド層の厚さは5~70μm、特に5~40μmであることが好ましい。5μm未満では作成した熱圧着性多層ポリイミドフィルムの機械的強度、寸法安定性に問題が生じる。また70μmより厚くなっても特に効果はなく、高密度化の点で不利である。また、熱圧着性の芳香族ポリイミド層の厚みは各々2~10μm、特に2~8μm程度が好ましい。2μm未満では接着性能が低下し、10μmを超えても使用可能であるがとくに効果はなく、むしろフレキシブル金属箔積層体の耐熱性が低下する。また、熱圧着性の多層ポリイミドフィルムは厚みが7~75μm、特に7~505μmであることが好ましい。7μm未満では作成したフィルムの取り扱いが難しく、75μmより厚くても特に効果はなく、高密度化に不利である。

【0026】前記の共押出し-流延製膜法によれば、高耐熱性ポリイミド層とその片面あるいは両面の熱圧着性ポリイミドとを比較的低温度でキュアして熱圧着性ポリイミドの劣化を来すことなく、自己支持性フィルムのイミド化、乾燥を完了させることができ、良好な電気特性および接着強度を与えるので好適である。

【0027】この発明において使用される金属箔としては、銅、アルミニウム、鉄、金などの金属箔あるいはこれら金属の合金箔など各種金属箔が挙げられるが、好適には圧延銅箔、電解銅箔などがあげられる。金属箔として、表面粗度の余り小さくなくあまり小さくない、好適にはRzが7μm以下、特にRzが5μm以下、特に0.5~5μmであるものが好ましい。このような金属箔、例えば銅箔はVLP、LP(またはHTE)として知られている。金属箔の厚さは特に制限はないが、70

μm以下、特に3~35μmであることが好ましい。また、Raが小さい場合には、金属箔表面を表面処理したものを使用してもよい。

【0028】この発明においては、前記の金属箔と300℃での加熱収縮率が0.1%以下、好適には0.01~0.1%である熱圧着性ポリイミドフィルムとを加熱圧着して積層することが必要であり、熱圧着性ポリイミドフィルムの加熱収縮率が0.1%より大きいと、エッチングおよび加熱処理の両工程を加えて各工程の寸法変化率およびトータルの累積寸法変化率が大きくなってしまい、良好なフレキシブル金属箔積層体を得ることが困難になる。

【0029】前記の条件を満足する熱圧着性多層ポリイミドフィルムと金属箔とを、ロールラミネート法あるいはダブルベルトプレス法によって、加圧下に熱圧着して張り合わせて積層することによって、常温でエッチング後の寸法変化率および250℃で30分加熱処理後の寸法変化率がいずれも $\pm 0.04\%$ 以下、好適には $\pm 0.01\sim\pm 0.04\%$ で、かつ常温でエッチング後の寸法変化率と250℃で30分加熱処理後の寸法変化率との合計である累積寸法変化率が $\pm 0.07\%$ 以下、好適には $\pm 0.01\sim\pm 0.07\%$ であるフレキシブル金属箔積層体を得ることができる。フレキシブル金属箔積層体の前記各寸法変化率および累積寸法変化率のいずれかが前記範囲外であると、電子回路のファインピッチ化に適用することが困難である。

【0030】前記のロールラミネート法あるいはダブルベルトプレス法において、好適にはロールラミネートまたはダブルベルトプレスの加熱圧着ゾーンの温度が熱圧着性ポリイミドのガラス転移温度より20℃以上高く400℃以下の温度、特にガラス転移温度より30℃以上高く400℃以下の温度で加圧下に熱圧着し、特にダブルベルトプレスの場合には引き続き冷却ゾーンで加圧下に冷却して、好適には熱圧着性ポリイミドのガラス転移温度より20℃以上低い温度、特に30℃以上低い温度まで冷却して、積層することによってフレキシブル金属箔積層体を製造することができる。前記の方法において、製品が片面金属箔のフレキシブル金属箔積層体である場合には、剥離容易な高耐熱性フィルム、例えばRzが2μm未満の高耐熱性フィルムまたは金属箔、好適にはポリイミドフィルム(宇部興産社製、ユービレックスS)やフッ素樹脂フィルムなどの高耐熱性樹脂フィルムや圧延銅箔などであって表面粗さが小さく表面平滑性の良好な金属箔を保護材として、熱圧着性ポリイミド層と他の金属面との間に介在させてもよい。この保護材は積層後、積層体から除いて巻き取ってもよく、保護材を積層したままで巻き取って使用時に取り除いてもよい。

【0031】特にダブルベルトプレスを用いて予熱後、加圧下に熱圧着-冷却して積層することによって、得られるフレキシブル金属箔積層体は、長尺で幅が約400

mm以上、特に約500mm以上の幅広の、接着強度が大きく(90°ピール強度:0.7kg/cm以上、特に1kg/cm以上)、金属箔表面に皺が実質的に認められない程外観が良好なフレキシブル金属箔積層体を得ることができる。

【0032】この発明において、フレキシブル金属箔積層体は、熱圧着性多層ポリイミドフィルムおよび金属箔がロール巻きの状態でロールラミネートまたはダブルベルトプレスにそれぞれ供給され、金属箔積層フィルムをロール巻きの状態で得ることができる。

【0033】この発明によって得られるフレキシブル金属箔積層体は、ロール巻き、エッチング、および場合によりカール戻し等の各処理を行った後、所定の大きさに切断して、電子部品用基板として使用できる。例えば、FPC、TAB、多層FPC、フレックスリジッド基板の基板として好適に使用することができる。特に、金属箔の厚みが3~35μmで熱圧着性多層ポリイミドフィルム層の厚みが7~50μmである片面銅箔積層体(全体厚みが15~85μm)あるいは両面銅箔積層体(全体厚みが25~120μm)から、エポキシ系接着剤あるいは熱可塑性ポリイミドや熱可塑性ポリアミドイミドあるいはポリイミドシロキサナーエポキシ系などの耐熱性ポリイミド系接着剤から選ばれる耐熱性接着剤(厚み5~50μm、好ましくは5~15μm、特に7~12μm)で複数の銅箔積層体を接着することによって銅箔積層体が2~10層で、高耐熱性・低吸水性・低誘電率・高電気特性を満足する多層基板を好適に得ることができる。この発明のフレキシブル金属箔積層体には、前記の長尺状のものだけでなく前記のように長尺状のものを所定の大きさに切断したものも含まれる。

【0034】この発明のフレキシブル金属箔積層体には、それ自体公知のエッチング工程および加熱工程の逐次処理を加えて、回路基板として使用される。前記のエッチング工程としては、例えばフレキシブル金属箔積層体の銅箔を塩化第二鉄水溶液などのエッチング処理液によってエッチング処理する方法が挙げられる。また、前記の加熱工程としては、例えばフレキシブル金属箔積層体を300℃の半田浴に60秒間程度浸漬する半田処理や、他のフレキシブル金属箔積層体と耐熱性接着剤によって積層して多層基板とする加熱圧着が挙げられる。

【0035】

【実施例】以下、この発明を実施例によりさらに詳細に説明する。以下の各例において、物性評価は以下の方法に従って行った。

①加熱収縮率:ポリイミドフィルムの加熱処理前と300℃で2時間加熱処理後の寸法変化を求め、%で表示した。

②エッチング後の寸法変化率:フレキシブル金属箔積層体のエッチング前と常温エッチング(43℃、エッチング剤:塩化第二鉄水溶液)後の寸法変化を求め、%で表

示した。

③加熱処理後の累積寸法変化率:エッチング後、さらに250℃で30分間加熱処理後とエッチング前との寸法変化を求め、%で表示した。

④加熱処理による寸法変化率:加熱処理後の累積寸法変化率(③)からエッチング後の寸法変化率(②)を引いた寸法変化率

⑤熱線膨張係数:50~200℃、5℃/分で測定(TD、MDの平均値)、cm/cm/℃

⑥ガラス転移温度(Tg):粘弾性より測定。

⑦接着強度:90°剥離強度を測定し、平均値で評価

⑧電気特性:体積抵抗をASTM D257で測定

⑨総合評価:良好:寸法変化が小さく、90°剥離強度が1.0kgf/cm以上で接着強度が大きく、電気特性が良好、外観が良好○、普通:寸法変化がやや大きい△、不良:寸法変化が大きい×

【0036】高耐熱性の芳香族ポリイミド製造用ドーブの合成例1

攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器に、N-メチル-2-ピロリドンを加え、さらに、パラフェニレンジアミンと3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とを1000:998のモル比でモノマー濃度が18%(重量%,以下同じ)になるように加えた。添加終了後50℃を保ったまま3時間反応を続けた。得られたポリアミック酸溶液は褐色粘調液体であり、25℃における溶液粘度は約1500ポイズであった。この溶液をドーブとして使用した。

【0037】熱圧着性の芳香族ポリイミド製造用ドーブの合成-1

攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器に、N-メチル-2-ピロリドンを加え、さらに、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンと2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とを1000:1000のモル比でモノマー濃度が2%になるように、またトリフェニルホスフェートをモノマー重量に対して0.1%加えた。添加終了後25℃を保ったまま1時間反応を続けた。このポリアミック酸溶液は、25℃における溶液粘度が約2000ポイズであった。この溶液をドーブとして使用した。

【0038】参考例1~3

上記の高耐熱性の芳香族ポリイミド用ドーブと熱圧着性の芳香族ポリイミド製造用ドーブとを三層押出し成形用ダイス(マルチマニホールド型ダイス)を設けた製膜装置を使用し、前記ポリアミック酸溶液を三層押出しダイスの厚みを変えて金属製支持体上に流延し、140℃の熱風で連続的に乾燥し、固化フィルムを形成した。この固化フィルムを支持体から剥離した後加熱炉で200℃から320℃まで徐々に昇温して溶媒の除去、イミド化を行い、さらに場合により加熱して熱アニール処理して三層押出しポリイミドフィルムを巻き取りロールに巻き取



った。得られた三層押出しポリイミドフィルムは、次のような物性を示した。

【0039】1) 熱圧着性多層ポリイミドフィルム-1  
厚み構成:  $4\mu\text{m}/17\mu\text{m}/4\mu\text{m}$  (合計  $\mu\text{m}$ )  
熱圧着性の芳香族ポリイミドのTg:  $250^\circ\text{C}$  (以下同じ)

体積抵抗  $>1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  (以下同じ)

加熱収縮率: 0.40%

2) 熱圧着性多層ポリイミドフィルム-2

厚み構成:  $5\mu\text{m}/15\mu\text{m}/5\mu\text{m}$  (合計  $25\mu\text{m}$ )

加熱収縮率: 0.20%

3) 熱圧着性多層ポリイミドフィルム-3

厚み構成:  $5\mu\text{m}/15\mu\text{m}/5\mu\text{m}$  (合計  $25\mu\text{m}$ )

加熱収縮率: 0.04%

4) 熱圧着性多層ポリイミドフィルム-4

厚み構成:  $3\mu\text{m}/9\mu\text{m}/3\mu\text{m}$  (合計  $15\mu\text{m}$ )

加熱収縮率: 0.04%

5) 熱圧着性多層ポリイミドフィルム-5

厚み構成:  $2\mu\text{m}/6\mu\text{m}/2\mu\text{m}$  (合計  $10\mu\text{m}$ )

加熱収縮率: 0.04%

これらの熱圧着性多層ポリイミドフィルムは、いずれも熱線膨張係数 ( $50 \sim 200^\circ\text{C}$ ) が  $10 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6} \times \text{cm}/\text{cm}/^\circ\text{C}$  であった。

【0040】比較例1

前記の熱圧着性多層ポリイミドフィルム-1と、2つのロール巻きした電解銅箔 (三井金属鉱業社製、3EC-VLP、Rzが  $3.8\mu\text{m}$ 、厚さ  $18\mu\text{m}$ ) とを、ダブルベルトプレスに連続的に供給し、予熱し、加熱ゾーンの温度 (最高加熱温度)  $380^\circ\text{C}$  (設定)、冷却ゾーンの温度 (最低冷却温度)  $117^\circ\text{C}$  で、連続的に加圧下に熱圧着-冷却して積層して、フレキシブル銅箔積層体 (幅: 約  $530\text{mm}$ 、以下同じ) のロール巻状物を得た。得られたフレキシブル銅箔積層体についての評価結果を次に示す。

エッチング後の寸法変化率: -0.05%

加熱処理後の累積寸法変化率: -0.14

加熱処理による寸法変化率: -0.09%

\* 総合評価: ×

【0041】比較例2

前記の熱圧着性多層ポリイミドフィルム-2を使用した他は比較例1と同様に実施して、フレキシブル銅箔積層体 (幅: 約  $530\text{mm}$ 、以下同じ) のロール巻状物を得た。得られたフレキシブル銅箔積層体についての評価結果を次に示す。

エッチング後の寸法変化率: -0.03%

加熱処理後の累積寸法変化率: -0.08

10 加熱処理による寸法変化率: -0.05%

総合評価: △

【0042】実施例1

前記の熱圧着性多層ポリイミドフィルム-3を使用した他は比較例1と同様に実施して、フレキシブル銅箔積層体 (幅: 約  $530\text{mm}$ 、以下同じ) のロール巻状物を得た。得られたフレキシブル銅箔積層体についての評価結果を次に示す。

エッチング後の寸法変化率: -0.03%

加熱処理後の累積寸法変化率: -0.06

20 加熱処理による寸法変化率: -0.03%

総合評価: ○

【0043】実施例2~3

熱圧着性多層ポリイミドフィルム-4および厚み  $12\mu\text{m}$  の電解銅箔 (三井金属鉱業社製) を使用するか、熱圧着性多層ポリイミドフィルム-5および厚み  $9\mu\text{m}$  の電解銅箔 (三井金属鉱業社製) を使用した他は実施例1と同様にして、連続的に加圧下に熱圧着-冷却して積層して、フレキシブル銅箔積層体を巻き取りロールに巻き取った。得られたフレキシブル銅箔積層体についての評価結果は実施例1と同等で良好な結果を示した。

【0044】

【発明の効果】この発明によれば、以上のような構成を有しているため、次のような効果を奏する。

【0045】この発明によれば、エッチング工程および加熱工程の逐次処理を加えても寸法変化が小さく、ファインピッチ回路を形成する基板材料として好適なフレキシブル金属箔積層体を得ることができる。

\*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テーマコード (参考)

H05K 1/03

670

H05K 1/03

670A

3/00

3/00

R

3/38

3/38

A

// C08L 79:08

C08L 79:08

F ターム(参考) 4F071 AA60 AF45 AF54Y AF61Y  
AG10 AG28 AH13 BA01 BA02  
BB02 BB06 BC01 BC12  
4F100 AB01B AB04B AB10B AB17B  
AB33B AK49A AK49C BA02  
BA03 BA04 BA07 BA10B  
BA10C BA13 EA02 EH20A  
EH20C EJ41 EJ64 GB43  
JA20A JA20B JJ03C JL04  
JL12A YY00A YY00B  
5E343 AA02 AA18 AA33 AA39 BB14  
BB15 BB24 BB28 BB43 BB55  
BB67 DD80 ER31 GG02